

ピックアップ法を用いたクラスター付着分子のイオン化技術の開発

**The development of ionization for a large molecule with clusers
by using Pickup technique**

本間 健二^a、下條 竜夫^a、町田 雅武^a、名越 充^a、山口 拓也^a、山本 将史^a、
北山 誠^a、田林 清彦^b、岡田 和正^b、多田 修悟^b、為則 雄祐^c

Kenji Honma^a, Tatsuo Gejo^a, Masatake Machida^a, Mitsuru Nagoshi^a,
Takuya Yamaguchi^a, Masafumi Yamamoto^a, Makoto Kitayama^a, Kiyohiko Tabayashi^b,
Kazumasa Okada^b, Syugo Tada^b, Yusuke Tamenori^c

^a姫路工業大学、^b広島大学、^c高輝度光科学研究センター

^aHimeji Insistute of Technology, ^bHiroshima Univ., ^cJASRI

ビームラインBL27SUにおいて、ピックアップ法を用い軟X線による巨大分子イオン化を試みた。その結果、原子数10以上のアルゴンクラスターを用い、そこにベンゼンおよびトルエンを付着させることにより、解離させることなくそのまま分子をイオン化させることに成功した。今後はそのイオン化メカニズムについての解明、さらに大きな分子への適用を進める。

With using a pickup technique, we have tried to ionize large molecules with soft X-ray photons. The Ar clusters whose size is more than 10 atoms, has been expanded to a vacuum chamber and a benzene or toluene molecule was attached to this cluster by the pickup technique. Time of flight (TOF) spectra of the ions show that these molecules are ionized without any breakup although the photon energy is enough to dissociate these ions. This results indicates that this technique can be applied to larger molecules such as biological ones.

背景と研究目的

ナノテクノロジーにおいては巨大分子を作成する技術と同様、その分子の構造、分子数を正確に求める技術が重要である。ナノテクノロジーにおいては巨大分子を作成する技術と同様、その分子の構造、分子数を正確に求める技術が重要である。本技術により、巨大な生命分子をイオン化し質量分析することが可能となる。

試料の含有物を同定する方法として質量分析器が一般によく使用されている。質量分析器は電子衝撃、ガス放電、光イオン化などにより試料分子をイオン化し、そのイオンの質量を磁場、四重極等で分別するもので、きわめて簡便に含有物の特定を行うことができる。

しかし、質量分析器では分子が破壊されてしまうことが多く、巨大分子の組成の完全な成分

比を求めたり構造決定をすることは難しい。例えば電子衝撃を用いた場合、通常、分子はイオン化後に解離して、さらに小さいイオン（フラグメントイオン）に分解してしまう。そのため、あるイオンが質量数から特定されても、それがもともと試料に存在していた分子なのか、解離してできた生成物なのかは、それだけでは決められない。またイオン化効率というのは分子によって違うため、含有物の成分比を求める際にはイオン化効率を予め知っておく必要もある。

これらを避ける通常の方法としては、MARDI法やエレクトロスプレー法がある。しかし、シンクロトロン放射光を用いた場合は、イオン化することは可能であるが、原子間の結合がイオン化エネルギーよりも弱いためイオン化解離などの解離過程をおこしバラバラになってしまう。シンクロトロン放射光を用いたイオン化技術は含有物の成分比、構造決定などにはまだ十分とはいえない。

本研究ではシンクロトロン放射光を用いて巨大分子や生物分子をそのままイオン化する手法の開発をめざしている。シンクロトロン放射光の特性を生かすことにより、分子の構造をさらに詳細に検討するフラグメンテーション技術（分子をわざと破壊しそこから分子の元の形を推測する技術）、光電子スペクトルとの同時測定技術（コインシデンス技術）が可能となる。

本研究では、アルゴンクラスターを生成し、そこにピックアップと呼ばれる付着技術を用いて、上記の技術的困難を解決することを目指している。本マシンタイムではその基礎実験としてクラスターに付着しやすいと予想されるベンゼンおよびトルエンを用いてイオン化実験をおこなった。

実験

実験はSpring 8、BL27SUで行った。背圧8気圧程度のアルゴンを液体窒素で冷却しながら真空内に噴出させ、サイズ10以上の比較的大きなクラスターを生成する。このクラスターを数mTorrの付着分子雰囲気中を通し、このクラスターにほぼ1個の標的分子を付着させる（ピックアップ技術）。付着後、アルゴンの2p領域（エネルギー領域248–255 eV）の放射光を用い、クラスター内のアルゴンの内殻を励起しアルゴンクラスター本体をイオン化する。標的分子はこの領域の光ではイオン化されにくいいため、破壊されることなくイオン化する。実際にマトリックスを使用した実験ではアルゴン表面に付着した標的分子はアルゴンの内殻を励起することによりイオン化されることが知られている。イオン化した分子はその後飛行時間型質量分析器で質量選別する。

通常、少量の分子を混ぜただけでは、標的分子はクラスター内部に閉じこめられてしまう。しかしながら本方法では、ピックアップ技術を用いるため、表面に付着させることができる。

結果と考察

まず実際にどのようなクラスターができていたかを判別するため、別途、四重極質量分析装置により質量選別を行った。室温で20 μmの穴径のノズルを用いた場合、5量体までのクラスターの生成することを確認した。しかしながら、飛行時間質量スペクトルから、軟X線によりイオン化した時はこれらの小さいクラスターはすべてイオン化解離してしまうことがわかった。そこで本実験では、液体窒素冷却をもちいノズルを冷却することにより比較的大きなクラスター（ $n > 10$ ）を生成させた。

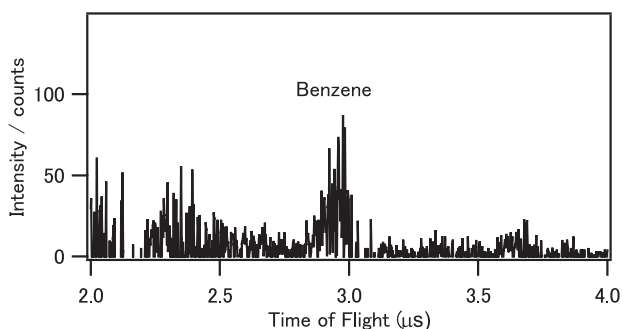


図1：アルゴンクラスターに付着したベンゼンを軟X線によりイオン化したときの飛行時間スペクトル

次にピックアップ法を用いベンゼンおよびトルエンをクラスターに付着させ、その後アルゴンの2pの内殻励起に相当する250 eVのエネルギーでイオン化させた。その結果、両分子とも解離することなく、イオン化していることがわかった。しかしその量はアルゴンクラスターのイオン強度よりもかなりよわいことがわかった。ノズル圧力、ノズル位置などをさらに最適化する必要があると考えられる。

今後の課題

付着分子のイオン化メカニズムの詳細は明らかになっていない。ここでは4つのメカニズムが考えられる。

1) アルゴンに空いた空孔に付着分子の最外殻電子が移動する、2) オージェ電子によるイオン化、3) アルゴンクラスターから生じる低エネルギー電子によるイオン化、4) 電子移動、の4つである。

今後は電子の運動エネルギーの測定を行いどのような電子が生成しているのかを明らかにしていく。

キーワード

クラスター、アルゴン、ピックアップ法、イオン化